

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-363662

(43)Date of publication of application : 18.12.2002

(51)Int.Cl. C22B 34/24
B22F 9/04
B22F 9/24
C22B 7/00
C22B 9/22
C23C 14/14
C23C 14/34

(21)Application number : 2001-166303

(71)Applicant : NIKKO MATERIALS CO LTD

(22)Date of filing : 01.06.2001

(72)Inventor : SHINDO YUICHIRO

(54) METHOD FOR RECOVERY OF HIGH-PURITY TANTALUM, HIGH-PURITY TANTALUM SPUTTERING TARGET, AND THIN FILM DEPOSITED BY USING THIS SPUTTERING TARGET

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for removing iron, niobium, tungsten, molybdenum, oxygen, carbon, or the like, which are get mixed in scrap, such as waste pieces of material, machining chips and surface-grinding-wheel swarf, generated in the course of a target-manufacturing process by a relatively simplified step and recovering high-purity tantalum reusable as a tantalum target at a low cost and also to provide a target obtained by using this high-purity tantalum and to prepare a thin film deposited by sputtering.

SOLUTION: The method for recovering high-purity tantalum comprises steps of: dissolving tantalum scrap, such as tantalum chips, by means of hydrofluoric acid or mixed acid of hydrofluoric acid and nitric acid and removing an undissolved residue; adding a potassium-containing salt to precipitate a tantalum fluoride potassium crystal; and further subjecting this tantalum fluoride potassium crystal to sodium reduction to obtain metal tantalum powder.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.08.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	ターミナル (参考)
C22B 34/24		C22B 34/24	4K001
B22F 9/04		B22F 9/04	A 4K017
9/24		9/24	D 4K029
C22B 7/00		C22B 7/00	G
9/22		9/22	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 4 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2001-166303 (P 2001-166303)	(71) 出願人	591007860 株式会社日鉱マテリアルズ 東京都港区虎ノ門2丁目10番1号
(22) 出願日	平成13年6月1日 (2001.6.1)	(72) 発明者	新藤 裕一郎 茨城県北茨城市華川町白場187番地4 株 式会社日鉱マテリアルズ磯原工場内
		(74) 代理人	100093296 弁理士 小越 勇 (外1名)
		Fターム (参考)	4K001 AA25 BA22 DA14 DB06 DB22 FA13 HA06 4K017 AA02 BA07 DA09 EA01 EA12 EH03 EH15 EK04 FB01 FB02 FB08 4K029 BA16 BD02 CA05 DC03 DC07

(54) 【発明の名称】 高純度タンタルの回収方法並びに高純度タンタルスパッタリングターゲット及び該スパッタリングターゲットにより形成された薄膜

(57) 【要約】

【課題】 ターゲットの製造工程に発生する端材、切削屑、平研屑等のスクラップに混入する鉄、ニオブ、タングステン、モリブデン、酸素、炭素等を比較的簡単な工程で除去し、タンタルターゲットに再使用できる高純度タンタルを低コストで回収する方法並びに該高純度タンタルから得られたターゲット及びスパッタリングにより形成された薄膜を提供する。

【解決手段】 タンタル切粉等のタンタルスクラップをフッ化水素酸又はフッ化水素酸と硝酸との混酸で溶解し、未溶解残渣を除去した後、カリウム含有塩を添加しフッ化タンタルカリウム結晶を析出させ、さらにこのフッ化タンタルカリウム結晶をナトリウム還元して金属タンタル粉を得ることを特徴とする高純度タンタルの回収方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 タンタル切粉等のタンタルスクラップを酸で溶解し、未溶解残渣を除去した後、カリウム含有塩を添加しフッ化タンタルカリウム結晶を析出させ、さらにこのフッ化タンタルカリウム結晶をナトリウム還元して金属タンタル粉を得ることを特徴とする高純度タンタルの回収方法。

【請求項2】 ナトリウム還元して金属タンタル粉をさらに電子ビーム溶解することを特徴とする請求項1記載の高純度タンタルの回収方法。

【請求項3】 タンタルスクラップ中に、不純物として鉄 $>50\text{wtppm}$ 、ニオブ $>10\text{wtppm}$ 、タングステン $>250\text{wtppm}$ 、モリブデン $>5\text{wtppm}$ 、酸素 $>500\text{wtppm}$ 、炭素 $>250\text{wtppm}$ のいずれか1種以上を含有するスクラップであることを特徴とする請求項1又は2記載の高純度タンタルの回収方法。

【請求項4】 酸素又は炭素等のガス成分を除き、タンタルの純度が $99.999\text{wt}\%$ 以上の純度を有する請求項2又は3に記載の高純度タンタルの回収方法。

【請求項5】 請求項1～4に記載する高純度タンタルスパッタリングターゲット及び該スパッタリングターゲットにより形成された薄膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、スパッタリング用タンタルターゲットの製造工程に発生する端材、切削屑、平研屑等のスクラップに混入する鉄、ニオブ、タングステン、モリブデン、酸素、炭素等を除去し、タンタルターゲットに再使用できる高純度タンタルの回収方法並びに高純度タンタルスパッタリングターゲット及び該スパッタリングターゲットにより形成された薄膜に関する。

【0002】

【従来の技術】高純度金属タンタル(Ta)は半導体デバイス用の絶縁用タンタル酸化膜(Ta_2O_5)、LSIゲート電極、ソース電極、ドレン電極等用の電極薄膜として使用されるが、これらの膜はタンタル製のターゲットをアルゴン又はアルゴンと酸素の混合ガス雰囲気下でスパッタリングすることにより形成される。絶縁用タンタル酸化膜においてはリーク電流の主な原因となる残留不純物を極力減少させることが要求されている。また、半導体デバイス素子の性能を低下させるNa、K、Li等のアルカリ金属、U、Th等の放射性元素、Fe、Cr、Ni、Mn等の遷移金属の低減化が必要となる。さらにニオブ(Nb)、モリブデン(Mo)、タングステン(W)、ジルコニウム(Zr)、ハフニウム(Hf)等の高融点金属不純物、特にモリブデンやタングステンの酸化物は電気伝導度が高く、これらも酸化タンタル膜のリーク電流の原因となる。

【0003】これらの不純物は絶縁用タンタル酸化膜に限らず、上記のLSIゲート電極、ソース電極、ドレン電極等用の電極薄膜に対しても同様に言えることである。このようなことから、スパッタリング用タンタルターゲットとして、 $5\text{N}(99.999\text{wt}\%) \sim 6\text{N}(99.9999\text{wt}\%)$ の高純度タンタルが用いられている。 $5\text{N} \sim 6\text{N}$ 高純度タンタルの製造技術はすでに確立されているが、スパッタリング用タンタルターゲットの製造に際し、精製されたタンタルインゴットをターゲットに加工する場合に、インゴットの端材や切削屑、平研屑等のスクラップが大量に発生する。これらのスクラップには、切削工具や周辺の加工具から鉄、ニオブ、タングステン、モリブデン、酸素、炭素等が混入する。その量は $5\text{N} \sim 6\text{N}$ 高純度タンタルターゲットの許容量をはるかに超え、スパッタリングターゲットとしての使用に耐えないものである。したがって、これらのスクラップは比較的低純度でも良いタンタルコンデンサーに使用されているのが現状である。しかし、これらはターゲット製造工程の途中で混入する、限られた不純物であり、これらをスパッタリング用タンタルターゲットに再利用しないことは、非常に無駄が多いと言える。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】以上から、本発明はスパッタリング用タンタルターゲットの製造工程に発生する端材、切削屑、平研屑等のスクラップに混入する鉄、ニオブ、タングステン、モリブデン、酸素、炭素等を比較的簡単な工程で除去し、タンタルターゲットに再使用できる高純度タンタルを低コストで回収する方法並びに高純度タンタルスパッタリングターゲット及び該スパッタリングターゲットにより形成された薄膜を提供するものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、

1. タンタル切粉等のタンタルスクラップを酸で溶解し、未溶解残渣を除去した後、カリウム含有塩を添加しフッ化タンタルカリウム結晶を析出させ、さらにこのフッ化タンタルカリウム結晶をナトリウム還元して金属タンタル粉を得ることを特徴とする高純度タンタルの回収方法
2. ナトリウム還元して金属タンタル粉をさらに電子ビーム溶解することを特徴とする上記1記載の高純度タンタルの回収方法
3. タンタルスクラップ中に、不純物として鉄 $>50\text{wtppm}$ 、ニオブ $>10\text{wtppm}$ 、タングステン $>250\text{wtppm}$ 、モリブデン $>5\text{wtppm}$ 、酸素 $>500\text{wtppm}$ 、炭素 $>250\text{wtppm}$ のいずれか1種以上を含有するスクラップであることを特徴とする上記1又は2記載の高純度タンタルの回収方法
4. 酸素又は炭素等のガス成分を除き、タンタルの純度が $99.999\text{wt}\%$ 以上の純度を有する上記2又は3

に記載の高純度タンタルの回収方法

5. 上記 1～4 に記載する高純度タンタルスパッタリングターゲット及び該スパッタリングターゲットにより形成された薄膜、に関する。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明において使用するタンタルスクラップは、主としてスパッタリング用タンタルターゲットの製造工程に発生する端材、切削屑、平研屑等の純度 2N～4N のスクラップである。このスクラップには、不純物として鉄>50wtppm、ニオブ>10wtppm、タングステン>250wtppm、モリブデン>5wtppm、酸素>500wtppm、炭素>250wtppm の少なくとも 1 種以上が含有されている。このスクラップをフッ化水素酸又はフッ化水素酸と硝酸との混酸で溶解する。金属タンタルはフッ化水素酸と硝酸との混酸により溶解し、タンタル酸化物 (Ta_2O_5) はフッ化水素酸に溶解する。酸の使用量は理論量の 1.3 倍から 1.5 倍までの量を使用する。溶解温度は 60°C 以上、好ましくは 80°C 以上とする。

【0007】未溶解残渣を濾過・分離した後、塩化カリウム (KC1) 等のカリウム含有塩を添加する。これによって、フッ化タンタルカリウム結晶を晶出させる。塩化カリウム等の使用量は結晶化理論値の 1 倍～1.4 倍とする。温度は 60°C 以上、好ましくは 80°C～95°C である。塩化カリウム等の使用量が少ないと当然ながら、結晶化率が低下する。また、温度が低いとフッ化タンタルカリウム結晶が微細となり、洗浄性や濾過性が悪くなるので、上記の範囲が適当である。次に、このフッ化タンタルカリウム結晶を濾過し、フッ化カリウム溶液で pH が約 5～6 になるまで十分に洗浄し、乾燥する。さらに精製が要求される場合には、このフッ化タンタルカリウム結晶にアンモニア水を添加し、タンタル水和物を生成させ、この水和物を固液分離、洗浄、乾燥し、タンタル酸化物 (Ta_2O_5) を生成させ、これをさらに上記の工程を繰り返すことによって、フッ化タンタルカリウム結晶の純度を上げることができる。

【0008】上記の工程によって得られたフッ化タンタルカリウム結晶をナトリウム (Na) で還元する。還元剤として使用されるナトリウムは、タンタルと合金をつくらず、製品の金属タンタルを汚染せず、また副生する NaF の除去が比較的容易なので、還元剤として好適である。ナトリウムとフッ化タンタルカリウムの反応は発熱反応であり、一般には反応を安定化させるために、希釈剤として NaCl 等のアルカリハライドを添加する。反応の結果、金属タンタル粉末、フッ化ナトリウム、フッ化カリウムの生成物は反応容器の底に堆積する。これによって、回収された生成物は、未反応金属ナトリウムをエタノール洗浄液で除去し、続いて温水によりフッ化ナトリウム及びフッ化カリウムを除去する。そして、金属タンタル粉末を適宜酸洗浄、アセトン等の洗浄を施

し、かつ乾燥して高純度の金属タンタル粉末を得る。

【0009】高純度の金属タンタル粉末は溶解しインゴットを形成して、スパッタリングターゲットを作製するための加工を行う。溶解に際しては、電子ビーム溶解が好適である。電子ビーム溶解によって、酸素、炭素等のガス成分及びタンタルよりも揮発性が高い金属を容易に除去することができる。電子ビーム溶解に際しては、金属タンタル粉末を予め成形し、焼結して電子ビーム溶解用の電極となる形のブロックとする。この電子ビーム溶解は必要に応じて繰り返し行い、純度をさらに高めることができる。以上の工程により、99.999wt% (5N) 以上の純度を有する高純度タンタルを回収することができる。

【0010】

【実施例】次に、実施例に基づいて説明する。なお、これらは本発明の理解を容易にするためのものであり、本発明はこれらに制限されるものではない。本実施例においては、スパッタリング用タンタルターゲットの製造工程に発生した端材、切削屑、平研屑等の純度 2N～4N のスクラップ 600g を使用した。このスクラップの不純物の分析値を表 1 に示す。このスクラップをフッ化水素酸と硝酸との混酸 4 リットルで溶解した。溶解温度は 80°C とした。未溶解残渣を濾過・分離した後、フッ化カリウム (KF) を 1kg 添加してフッ化タンタルカリウム結晶を晶出させた。この時の温度は 80°C とした。収率は 95% であった。

【0011】次に、このフッ化タンタルカリウム結晶を濾過し、フッ化カリウム溶液で pH が約 5～6 になるまで十分に洗浄し、乾燥した。これをさらにナトリウム (Na) で還元した。ナトリウムとフッ化タンタルカリウムの反応は発熱反応であり、反応を安定化させるために、希釈剤として NaCl を添加した。反応の結果、金属タンタル粉末、フッ化ナトリウム、フッ化カリウムの生成物は反応容器の底に堆積した。未反応金属ナトリウムをエタノール洗浄液で除去し、続いて温水によりフッ化ナトリウム及びフッ化カリウムを除去し、さらに酸洗浄及びアセトン等の洗浄工程を経、かつ乾燥して約 500g 高純度の金属タンタル粉末を得た。

【0012】次に、このようにして得た高純度の金属タンタル粉末をプレス成形した後、焼結して電子ビーム溶解用の電極となる形のブロックとした。そしてこの金属タンタルブロックを電子ビーム溶解し、450g のボタン溶解インゴットを得た。このときの不純物の分析結果を同様に表 1 に示す。原材料がタンタルターゲットの製造工程に発生する端材、切削屑、平研屑からくる多くの鉄、ニオブ、タングステン、モリブデン、酸素、炭素が含有されていたにもかかわらず、これらの殆どが除去され、表 1 に示すように、5N レベルの高純度タンタル品が得られた。なお、表 1 には表示していないが、アルカリ金属は 50ppb 以下、放射性元素は 5ppb 以下、

遷移金属含有量の総量が3ppm以下であった。このようにして作製したインゴットをさらに、スパッタリングターゲットに加工し、高純度金属タンタルターゲットによるアルゴン及び酸素雰囲気下でスパッタリングを実施して、タンタル酸化物(Ta_2O_5)薄膜を形成した。これによって得られた絶縁用タンタル酸化膜は、目的と

する薄膜の電気的特性及び化学的特性を改善するだけでなく、O、C等のガス成分に起因するスパッタリング中のスプラッシュ、異常放電、パーティクル等の発生が減少するという著しい特長を有した。

【0013】

【表1】

w t p p m		
	タンタルスクラップ	実施例のタンタル
鉄 (Fe)	100	<1
ニオブ (Nb)	20	<1
タングステン (W)	500	<1
モリブデン (Mo)	10	<1
酸素 (O)	1000	<30
炭素 (C)	500	<10

【0014】

【発明の効果】スパッタリング用タンタルターゲットの製造工程に発生する端材、切削屑、平研屑等のスクラップに混入する鉄、ニオブ、タングステン、モリブデン、酸素、炭素等を比較的簡単な工程で除去し、タンタルターゲットに再使用できる高純度タンタルを低コストで回

収することができるという優れた効果を有する。また、これによって得られた高純度タンタルターゲットは、薄膜の電気特性又は化学的特性を改善するだけでなく、O、C等のガス成分に起因するスパッタリング中のスプラッシュ、異常放電、パーティクル等の発生が減少するという著しい特長を有する。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷

C23C 14/14

14/34

識別記号

F I

C23C 14/14

14/34

テーマコード (参考)

D

A